

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-314156

(43)Date of publication of application : 29.11.1996

(51)Int.Cl.

G03F 7/38  
G03F 7/022  
G03F 7/30  
G03F 7/40  
H01L 21/027

(21)Application number : 07-145222

(71)Applicant : SANKEN ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 19.05.1995

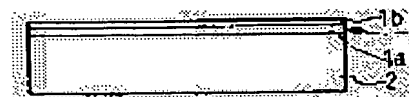
(72)Inventor : ONISHI HIDETO

## (54) RESIST PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To easily and satisfactorily form a fine pattern in a resist used in the etching of a semiconductor.

**CONSTITUTION:** A positive resist layer 1 contg. a naphthoquinone-diazido compd. and phenolic resin is formed on the principal face of a semiconductor substrate 2. This substrate 2 is immersed into an aq. alkali soln. under applied ultrasonic vibration and the exposed surface of the resist layer 1 is treated with the alkali soln. to form a slightly soluble part 1b. The substrate 2 is then dried so that the surface side part of the resist layer 1 is strongly dried than the substrate side part and the resist layer 1 is selectively exposed through a mask and is developed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2896870

[Date of registration] 12.03.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-314156

(43)公開日 平成8年(1996)11月29日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/38	5 0 1		G 0 3 F 7/38	5 0 1
7/022			7/022	
7/30			7/30	
7/40	5 2 1		7/40	5 2 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 6 5

審査請求 有 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-145222

(22)出願日 平成7年(1995)5月19日

(71)出願人 000106276

サンケン電気株式会社

埼玉県新座市北野3丁目6番3号

(72)発明者 大西 秀人

埼玉県新座市北野三丁目6番3号 サンケン電気株式会社内

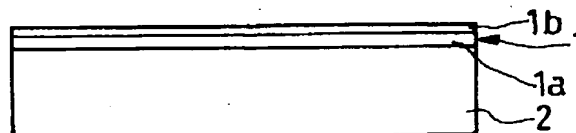
(74)代理人 弁理士 高野 則次

(54)【発明の名称】 レジストパターンの形成方法

(57)【要約】

【目的】 半導体のエッチング用のレジストに微細パターンを容易且つ良好に形成する。

【構成】 ナフトキノンジアジド系物質及びフェノール系樹脂を含むポジ形レジスト層1を半導体基板2の主面上に形成する。超音波振動を加えたアルカリ水溶液中に半導体基板2を浸漬し、レジスト層1の露出表面側をアルカリ水溶液で処理して難溶性部分1bを形成する。レジスト層1の基板側部分よりも表面側部分を強く乾燥させる。マスクを使用して選択的に露光し、その後現像する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナフトキノンジアジド系物質及びフェノール系樹脂を含むポジ形レジスト層を基板の主面に形成する第1の工程と、

超音波振動を加えたアルカリ水溶液中に前記基板を浸漬させることによって前記ポジ形レジスト層の表面側にアルカリ水溶液を浸透させて前記ポジ形レジスト層の表面側に前記ナフトキノンジアジド系物質と前記フェノール系樹脂とが結合して成る部分を形成する第2の工程と、前記ポジ形レジスト層の所定領域をマスクを使用して選択的に露光する第3の工程と、

前記ポジ形レジスト層に現像を施して前記ポジ形レジスト層の前記所定領域を選択的に除去する第4の工程とを備えたレジストパターンの形成方法。

【請求項2】 更に前記ポジ形レジスト層の前記基板側の部分は乾燥させないか又は弱く乾燥させ、前記ポジ形レジスト層の表面側の部分を基板側の部分よりも強く乾燥させる工程を有することを特徴とする請求項1記載のレジストパターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体素子の製造等におけるレジストパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポジ形レジスト層にパターンを形成するにあたって、マスクからの回折光によってその微細化が妨げられる。即ち、露光後にマスクの開口部近傍のレジスト層にマスクから回折する光が当たるため、露光時にこの部分のレジスト層が露光部分と同じように現像液に溶解して微細化が妨げられる。かかる問題を解決する手段としてポジ形レジスト層をアルカリ水溶液により改質する方法がある。これは露光前にポジ形レジスト層の形成された半導体基板をアルカリ水溶液中に浸漬させてレジスト層表面に難溶性層を形成する方法である。この方法によれば、上記のマスクから回折する光が当たった部分も他の未露光部分と同様にエッチングによって溶けることがないので微細なパターンを比較的良好に形成することができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のアルカリ水溶液の改質方法によっても未だ十分なレベルにまでパターン形状の向上が図れなかった。

【0004】 そこで、本発明はポジ形レジスト層に微細パターンを容易に且つ良好に形成することができる方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するための本発明は、ナフトキノンジアジド系物質及びフェノール系樹脂を含むポジ形レジスト層を基板の主面に形成する第1の工程と、超音波振動を加えたアルカリ水溶液中

2

に前記基板を浸漬させることによって前記ポジ形レジスト層の表面側にアルカリ水溶液を浸透させて前記ポジ形レジスト層の表面側に前記ナフトキノンジアジド系物質と前記フェノール系樹脂とが結合して成る部分を形成する第2の工程と、前記ポジ形レジスト層の所定領域をマスクを使用して選択的に露光する第3の工程と、前記ポジ形レジスト層に現像を施して前記ポジ形レジスト層の前記所定領域を選択的に除去する第4の工程とを備えたレジストパターンの形成方法に係わるものである。なお、請求項2に示すように第2の工程との間に乾燥工程を設けることが望ましい。

【0006】

【発明の作用及び効果】 本発明によれば、レジスト層のうちマスクの開口部直下の露出部分のエッチングレートを開口部近傍のマスクからの回折光が当たる部分のエッチングレートに比べて十分に大きくできる。このため、比較的大きなエッチングレートの差を利用してポジ形レジスト層に微細パターンを良好に形成することができる。即ち、本発明においては、第2の工程でアルカリ水溶液に超音波振動を加えてアルカリ改質を行っている。このように、超音波下でアルカリ改質を行うと、超音波を加えない従来のアルカリ改質に比べて多くの樹脂分がレジスト表面から選択的に改質液中に溶出する。このため、レジスト表面においては樹脂に対するナフトキノンジアジドの相対量が従来のアルカリ改質レジストよりも増加する。レジスト中に含まれるこのナフトキノンジアジドは露光されるとレジスト中の水分と反応して現像液溶解成分であるインデンカルボン酸に変化する。従って、本発明によれば、従来のアルカリ改質よりもこのインデンカルボン酸の含有率が多くなり、露光部分のエッチングレートを大きくできる。一方、マスクからの回折光が当たる部分のエッチングレートは、ポジ形レジスト層中のナフトキノンジアジド系物質とフェノール系樹脂がアルカリによって反応し結合することによってレジスト層の表面に難溶性層が形成され、超音波下でのアルカリ改質によれば従来例よりもこの難溶性層が強固となると考えられる。この結果、本発明では露光部分のエッチングレートが速くなった分だけ露光部分と未露光部分（マスクから回折する光が当たった部分を含む）のエッチングレート差が増加し、微細パターンが良好に形成される。なお、請求項2に従う乾燥工程を設けると、露光部分と未露光部分のエッチングレート差が更に大きくなる。これは露光部分のレジスト層のエッチングレートが速くなるためである。即ちレジスト層の表面が乾燥することによって、露光時にレジスト層の内部に対する光の入射率が向上し、光による反応の結果生成される現像液溶解成分の生成が促進されること、及びレジスト層の乾燥中に、レジスト層の表面の水分がレジスト層内部に浸透し、現像液溶解部分が多く生成されることに起因する。また、樹脂に対するナフトキノンジアジドの相対量

3

を増加されることで、レジストの露光エネルギーに対する感度を従来の浸漬改質レジストより向上できる。すなわち、超音波下でレジストをアルカリ処理することでレジスト感度がさらに向上し、レジストの持つ限界解像能力以上のさらに微細なパターンを解像することが可能になる

【0007】

【実施例】次に、本発明の一実施例に係わる半導体素子の製造方法を図1～図6を参照して説明する。本実施例では、まず、図1に示すように一方の主面にポジ形レジスト層1が形成された半導体基板2を用意する。ポジ形レジスト層1はナフトキノンジアジド、フェノール樹脂、及びエチルセロソルブアセテート等の溶剤を含有している。本実施例のポジ形レジスト層1は約1.2 $\mu$ mの膜厚を有し、周知のスピンナを利用した塗布により形成されている。

【0008】次に、図1の半導体基板2に約110℃、90秒間のプリバーク（熱処理）を行い、レジスト層1中の溶剤を揮発させた。このプリバークにより、レジスト層1と半導体基板2が良好に密着すると共に、後述の露光時にマスクにレジスト層1が付着することが防止される。なお、このプリバークが不十分であり、溶剤が十分に揮発しない状態で後述のアルカリ処理を行うと後述の改質反応が良好に進行し難くなり、改質効果が十分に発揮されない虞れがある。従って、レジスト層1中の溶剤は完全に揮発させることが望ましい。

【0009】次に、このプリバークを終えた半導体基板2を図2に示すようにピーカ10の中のアルカリ水溶液（0.24Mテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）11中に浸漬させた、これを超音波洗浄器12の中に水13と共に入れ、アルカリ水溶液11及びレジスト層1を有する半導体基板2に超音波振動を加えた。なお、レジスト層1が上になるように半導体基板2を配置した。また、アルカリ水溶液11の温度は23℃とし、124Wのパワーの超音波を連続して60秒間加え、この途中15秒間隔で3回半導体基板2を揺動させた。これによって、レジスト層1の表面側の層にアルカリ水溶液が浸透し、レジスト層1中のナフトキノンジアジドとフェノール樹脂がアルカリによって反応して結合して図3に示すようにレジスト層1の表面側に難溶性部分1bが形成された。即ち、レジスト層1はエッチングレートの高い内側の易溶性部分1aとエッチングレートの低い表面側の難溶性部分1bとの2層構成になった。なお、レジスト層1の半導体基板2との界面側にはアルカリ水溶液が浸透しないので上記の反応及び結合は生ぜず難溶性部分1bは形成されない。

【0010】次に、難溶性部分1bが形成された半導体基板2を純水を用いて洗浄した後、スピンナによってレジスト層1に付着した水分を除去した。このスピンナによる水分の除去は空気雰囲気中で行ったが、場合によ

4

ては窒素雰囲気中で行ってもよい。

【0011】次に、この半導体基板2を図4に示すように、乾燥容器3に配置し、圧縮空気ポンプ4から乾燥容器3中に圧縮空気を導入してレジスト層1を乾燥させた。ここで重要なことは、レジスト層1の表面側のみを乾燥させて半導体基板2との界面側は乾燥させずに水分を残存させておくことである。この理由は後述する。なお、本実施例では、圧縮空気を半導体基板2のレジスト層1が形成されていない側の面5に当ててレジスト層1の乾燥を行っている。これはレジスト層1の表面に圧縮空気が当たりレジストのアルカリ改質による結合にダメージを与えないようにするためである。なお、本実施例では圧縮空気を0.2kg/cm<sup>2</sup>の圧力で導入し、約15分間レジスト層1の乾燥を行った。圧縮空気の代りにArやN<sub>2</sub>等のガスを用いることも可能である。また、本実施例ではレジスト層1の乾燥は難溶性部分1bの全体を含むように、難溶性部分1bよりも深い位置まで行う。このようにすることによって、基板2上のレジスト層1をより均一に乾燥させることができる。

【0012】次に、半導体基板2の他方の主面5側（レジスト形成面と反対側）を下側にしてホットプレート上に基板2を配置し、レジスト層1に150℃で約5分間バーク（熱処理）を施す。熱処理が施されることによって難溶性部分1bの結合が強固となりエッチング液に溶け難くなる。

【0013】次に、図5に示すように、レジスト層1の上方にマスク6を近接配置し、レジスト層1にg線（波長436nm付近の紫外線）を用いて露光を施す。レジスト層1は、従来技術と同様にマスク6の開口部分7に対向する領域が露光されるとともに、マスク6からの回折によりマスク6の開口部分7に対向する領域の近傍のレジスト層1にもg線が弱く照射される。なお、本実施例ではランプ照度を30mW、露光時間を4.0秒として約120mJ/cm<sup>2</sup>の露光量によって露光した。

【0014】最後に、この半導体基板2上のレジスト層1を現像し、図6に示すようにマスク6の開口7に対向した領域即ち露光部分のレジスト層1を選択的に除去した。これによって得られたレジストパターンは半導体基板2の表面に形成されている絶縁膜又は金属膜又は半導体のエッチングマスクとして使用される。

【0015】本実施例によれば、レジスト層1のうちマスクからの回折光が当たった部分のエッチングレートは従来例と同様に小さいままか又は従来例よりも小さくなり、レジスト層1の露光部分のエッチングレートは従来例よりも大きくなる。この結果、露光部分を所望量に除去するのに必要な現像時間を短縮できるためマスクからの回折光が当たった部分のレジスト層1の溶解を十分に少なくできパターン形状の向上が図れる。

【0016】レジスト層1の露光部分のエッチングレートが大きくなるのは、発明の作用効果の説明の欄で既に

5

述べたように超音波下でアルカリ改質を行うためである。更に、乾燥工程を設けたことによってもレジスト層1の露光部分のエッチングレートが大きくなる。この理由を次に述べる。レジスト層1中に含まれるナフトキノンジアジドは露光されるとレジスト中の水分と反応して現像液溶解成分であるインデンカルボン酸に変化する。乾燥工程を設ければ、このインデンカルボン酸を次の

(イ) (ロ) の理由で多く生成することができる。

(イ) レジスト層1の表面側を乾燥させるので、レジスト層1の表面側の水分が減少しレジスト層1の表面における光の入射率が増加し、インデンカルボン酸の生成が促進される。

(ロ) レジスト乾燥中にレジスト層1の表面の水分がレジスト層1の内部に浸透し、レジスト層1の内部に水分が比較的豊富に存在し、従来例よりも露光によって現像液溶解成分であるインデンカルボン酸をレジスト層1の内部に比較的多く生成することができる。これによってレジスト層1の露光部分のエッチングレートを大きくすることができる。

【0017】

【変形例】本発明は上述の実施例に限定されるものでなく、例えば次の変形が可能なのである。

(1) レジスト層1の表面領域の乾燥は、スピン乾燥によっても達成できる。しかしながら、スピン乾燥のようにレジスト層表面を動かしながら乾燥した場合は、例えば上記(ロ)の作用効果が十分に得られないことがある。従って、レジスト層1の表面側の乾燥は実施例のよ

6

うに圧縮空気等のふき付けによって行うのが望ましい。

(2) 実施例では露光にg線を使用したのが、更に波長の短いi線等を使用してもそれなりの効果が得られる。

(3) レジストの乾燥は上記(イ)の作用効果(光の入射率向上)が良好に得られるように表面からレジスト厚の1/5以上まで行うのが望ましい。しかし、あまり乾燥した層が厚すぎると上記(ロ)の作用効果(水分との結合による現像液溶解成分の生成)が良好に得られなくなるのでレジスト厚の1/3以下とするのが望ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例において半導体基板にレジスト層を形成した状態を示す断面図である。

【図2】アルカリ水溶液中の基板に超音波振動を加える状態を原理的に示す断面図である。

【図3】図1のレジスト層に難溶性部分を設けた状態を示す断面図である。

【図4】レジスト層の乾燥装置を原理的に示す断面図である。

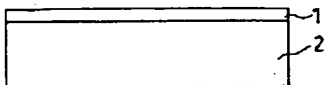
【図5】レジスト層の露光状態を示す断面図である。

【図6】レジスト層の現像後の状態を示す断面図である。

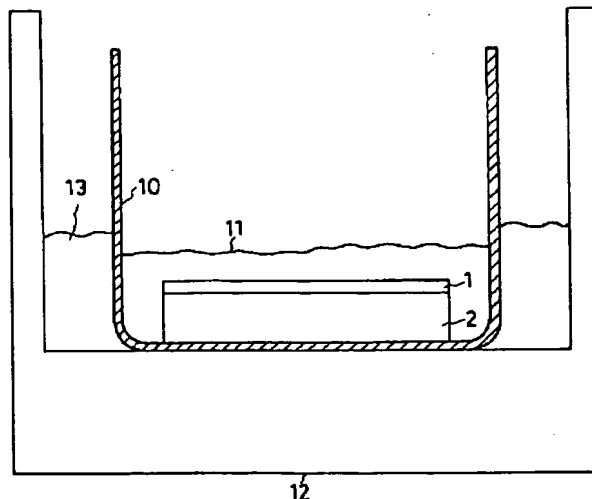
【符号の説明】

- 1 レジスト層
- 1b 難溶性部分
- 2 半導体基板
- 4 圧縮空気ポンペ

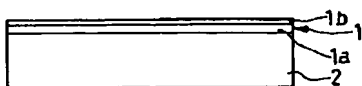
【図1】



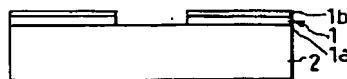
【図2】



【図3】



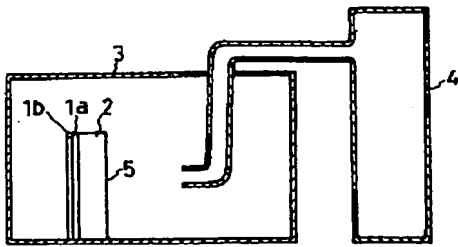
【図6】



(5)

特開平8-314156

【図4】



【図5】

